

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62127336 A**(43) Date of publication of application: **09 . 06 . 87**

(51) Int. Cl.

C08L 51/00
C08F265/02
C08L101/00

(21) Application number: **60266064**(22) Date of filing: **28 . 11 . 85**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(72) Inventor: **KASAI KIYOSHI**
HATTORI MASAYUKI
TAKEUCHI HIROMI
SAKURAI NOBUO

(54) POLYMER PARTICLE HAVING INTERNAL HOLE
AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer particles excellent in mechanical strength, heat resistance, etc., easily, by a simple process from a copolymer comprising a crosslinking monomer, a hydrophilic monomer and other polymerizable monomers and another polymer different from the copolymer.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polymerizable monomer mixture (A) comprising 1W50pts.wt. crosslinking monomer (a) selected from among divinylbenzene, ethylene glycol dimethacrylate, etc., 1W99pts.wt. hydrophilic monomer (b) comprising 1W40wt%

unsaturated carboxylic acid such as (meth)acrylic acid and/or 5W99wt% other monomers selected from among methyl methacrylate, vinylpyridine and 2-hydroxyethyl methacrylate and 0W85pts.wt. other polymerizable monomers (c) copolymerizable with components (a) and (b) (e.g., styrene) is dispersed in water in the presence of 1W100pts.wt. another polymer of the number-average $MW \leq 20,000$, different in composition from that obtained from component (A) to allow component B to absorb component A. The mixture is polymerized to obtain hollow polymer particles having an internal hole and having an outside diameter of $0.05W10\mu$ and an inside diameter 0.2W0.9 time as large as the outside diameter.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 特許公報(B2)

平4-68324

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成4年(1992)11月2日

C 08 F 257/02

MQH

7142-4 J

B 01 J 13/02

MB J

7442-4 J

C 08 F 2/18

MCR

7442-4 J

2/44

MQM

7142-4 J

265/06

MQP

7142-4 J

279/02

C 08 K 5/00

LKN

7142-4 J

C 08 L 51/00

8317-4 G

B 01 J 13/02

発明の数 2 (全15頁)

⑮発明の名称 単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法

前置審査に係属中

⑯特 願 昭60-266064

⑰公 開 昭62-127336

⑱出 願 昭60(1985)11月28日

⑲昭62(1987)6月9日

⑳発 明 者 笠 井

澄

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑発 明 者 服 部

雅 幸

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉒発 明 者 竹 内

博 美

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉓発 明 者 桜 井

信 夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉔出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

㉕代 理 人 弁理士 大井 正彦

審 査 官 柿 崎 良 男

㉖参考文献 特開 昭56-55414 (JP, A) 特開 昭57-80557 (JP, A)

1

2

㉗特許請求の範囲

1 (a)架橋性モノマー1~50重量%、(b)親水性モノマー1~99重量%および(c)前記架橋性モノマーあるいは親水性モノマーと共重合が可能なその他の重合性モノマー0~85重量%よりなる重合性モノマー成分100重量部を、この重合性モノマー成分によるコポリマーとは異なる組成の異種ポリマーの微粒子1~100重量部の存在下において水性分散媒体中に分散させて当該異種ポリマーの微粒子に前記重合性モノマー成分を吸収させ、次いで前記重合性モノマー成分を重合させる工程を有し、

前記異種ポリマーは、ポリスチレン、並びにアクリル酸、メタクリル酸、アクリルエステル、メタクリルエステルおよびブタジエンから選ばれる少なくとも1種とスチレンとのコポリマーから選

ばれる少なくとも1種であることを特徴とする単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

2 架橋性モノマーが、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルピリジン、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である、特許請求の範囲第1項記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

3 異種ポリマーの粒子径が、目的とする単一の内孔を有するポリマー粒子の外径の0.3~0.8倍である特許請求の範囲第1項または第2項記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

4 異種ポリマーの数平均分子量が700~20000である特許請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

5 重合性モノマー成分とともに油性物質を用いることにより、該油性物質をその内孔に含むポリマー粒子を得る特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

6 内孔に含まれる水もしくは油性物質を除去して中空状のポリマー粒子を得る工程を含む特許請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

7 内孔に含まれる水もしくは油性物質をそれぞれ他の液体と置換することにより、該液体が内孔に含まれるカプセル状ポリマー粒子を得る工程を含む特許請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

8 (a)架橋性モノマー1~50重量%、(b)親水性モノマー1~99重量%および(c)前記架橋性モノマーあるいは親水性モノマーと共重合が可能なその他の重合性モノマー0~85重量%よりなる重合性モノマー成分100重量部に、(a)の重合性モノマー成分によるコポリマーとは異なる組成の異種ポリマー1~100重量部を溶解し、この溶液を水性分散媒体中に微分散させた後、前記重合性モノマー成分を重合させる工程を有し、

前記異種ポリマーは、ポリスチレン、並びにアクリル酸、メタクリル酸、アクリルエステル、メタクリルエステルおよびブタジエンから選ばれる少なくとも1種とスチレンとのコポリマーから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

9 架橋性モノマーが、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルピリジン、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である、特許請求の範囲第8項記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

10 異種ポリマーの数平均分子量が20000以上である特許請求の範囲第8項または第9項記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

11 重合性モノマー成分とともに油性物質を用いることにより、該油性物質をその内孔に含むポリマー粒子を得る特許請求の範囲第8項~第10項のいずれかに記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

12 内孔に含まれる水もしくは油性物質を除去して中空状のポリマー粒子を得る工程を含む特許請求の範囲第8項~第11項のいずれかに記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

13 内孔に含まれる水もしくは油性物質をそれぞれ他の液体と置換することにより、該液体が内孔に含まれるカプセル状ポリマー粒子を得る工程を含む特許請求の範囲第8項~第11項のいずれかに記載の単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、単一の内孔を有するポリマー粒子の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

粒子内部に孔を有するポリマー粒子は、その内孔に各種の物質を内蔵させることによりマイクロカプセル粒子として、あるいはその内孔を中空にすることで例えば光散乱材として利用される中空ポリマー粒子などの有機素材として広く利用されている。

従来、内孔を有するポリマー粒子を製造するための方法としては、

(I) ポリマー粒子中に発泡剤を含有させておき、後にこの発泡剤を発泡させる方法、

(II) ポリマーにブタン等の揮発性物質を封入しておき、後にこの揮発性物質をガス化膨脹させる方法、

(III) ポリマーを溶融させ、これに空気等の気体ジェットを吹付け、気泡を封入する方法、

(IV) ポリマー粒子の内部にアルカリ膨潤性の物質を含有させておき、このポリマー粒子にアルカリ性液体を浸透させてアルカリ膨潤性の物質を膨脹させる方法、

(V) ポリメチルメタクリレートの微粒子を種粒子として用い、この種粒子の存在下においてス

チレンを乳化重合する方法、

(VI) 重合性モノマー成分を水中に微分散させて水中油滴型エマルジョンを作成し、重合を行なう方法、
などが知られている。

しかし、これらの方法はいずれも条件のコントロールが難しく、大きな強度を有ししかも単一の内孔を有するポリマー粒子を収率よく確実に製造することが困難であるという問題を有する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、以上のような従来技術の有する問題点を解決し、ポリマー層と確実に区画された単一の内孔が形成されていて全体が中空状のポリマー粒子であり、しかも機械的強度ならびに耐熱性などの点で優れた特性を有する単一の内孔を有するポリマー粒子を簡易なプロセスによつて容易かつ確実に製造することができる方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば、(a)架橋性モノマー 1～50重量%、(b)親水性モノマー 1～99重量%および(c)前記架橋性モノマーあるいは親水性モノマーと共重合が可能なその他の重合性モノマー 0～85重量%よりなる重合性モノマー成分100重量部を、この重合性モノマー成分によるコポリマーとは異なる組成の異種ポリマー（以下、単に「異種ポリマー」という）の微粒子 1～100重量部の存在下において水中に分散させて当該異種ポリマーの微粒子に前記重合性モノマー成分を吸収させ、次いで前記重合性モノマー成分を重合させる工程を有し、前記異種ポリマーは、ポリスチレン、並びにアクリル酸、メタクリル酸、アクリルエステル、メタクリルエステルおよびブタジエンから選ばれる少なくとも1種とスチレンとのコポリマーから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする方法により、単一の内孔を有するポリマー粒子が製造される。

また本発明によれば、(a)架橋性モノマー 1～50重量%、(b)親水性モノマー 1～99重量%および(c)前記架橋性モノマーあるいは親水性モノマーと共重合が可能なその他の重合性モノマー 0～85重量%よりなる重合性モノマー成分100重量部に、異種ポリマー 1～100重量部を溶解し、得られる油性溶液を水中に微分散させて水中油滴型エマルジ

ョンを生成し、その後前記重合性モノマー成分を重合させる工程を有し、前記異種ポリマーは、ポリスチレン、並びにアクリル酸、メタクリル酸、アクリルエステル、メタクリルエステルおよびブタジエンから選ばれる少なくとも1種とスチレンとのコポリマーから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする方法により、単一の内孔を有するポリマー粒子が製造される。

本発明において、ポリマー粒子の内部に単一の内孔が形成されるメカニズムは、必ずしも明らかではないが、水性分散媒体中に架橋性モノマーを含有する重合性モノマーのほか異種ポリマーを微粒子もしくは溶液の状態で共存させることにより、重合時において、異種ポリマーの相分離により分散粒子内に核が形成され、この核に生成しつつあるポリマーの重合収縮、すなわち重合性モノマーが重合してポリマーに変換する際の体積変化が効果的に集中して生じ、その結果、ポリマーの内部に単一の内孔が形成されて架橋ポリマーによる中空体が形成され、異種ポリマーは当該中空体の内面側に付着した状態で存在するものと考えられる。

本発明においては、架橋性モノマーを重合性モノマーの必須の成分として使用するため、重合反応とともに架橋が生じて形成されるポリマー粒子が変形し難い状態となると同時に重合収縮が同時に進行して粒子内部に歪が発生するが、この歪が粒子内部にある異種ポリマーを核としてこれに集中し、その結果ポリマー粒子内部に単一の内孔が生成し、そしてこれが拡大するものと推定される。ちなみに、異種ポリマーが存在しない場合には、単一の内孔は形成されず、単に粒子内部に無数の微小な孔が発生して多孔質粒子となる。

また、異種ポリマーとともに油性物質を存在させることにより、ポリマー粒子の内孔の径を確実にコントロールすることが可能となる。

また、上記製造方法によつて得られた内孔を有するポリマー粒子中の水あるいは油性物質を除去することにより、中空ポリマー粒子を容易に得ることができる。

また、内孔に含まれる油性物質をそのまま内蔵させた状態とするか、あるいは上述のようにして得られた中空ポリマー粒子の内孔に目的に応じて各種の物質を吸収させることにより、カプセル状

ポリマー粒子を得ることができる。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられる重合性モノマー成分は、(a)架橋性モノマー、(b)親水性モノマーおよび(c)必要に応じて用いられる他のモノマーからなる。

前記(a)架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートなどのジビニル系モノマーあるいはトリビニル系モノマーを例示することができ、特にジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

上記架橋性モノマーの使用量は、通常、モノマー全成分100重量部に対して1~50重量部、好ましくは2~20重量部である。なお、ここにおける架橋性モノマーの使用量は、通常架橋性モノマー材料に含まれている不活性溶剤および単官能の非架橋性モノマー成分を除いた純品換算とする。架橋性モノマーの使用量が過小であると、重合中の粒子の強度が不十分となつて粒子全体が収縮してしまい、粒子内部の重合収縮による歪が不足して単一の内孔が形成されなくなり、あるいは単一の内孔を有するポリマー粒子が形成されたとしても強度が小さくなるなどの問題を生ずる。

一方、架橋性モノマーの使用量が過大であると、異種ポリマーが、重合中に生成するポリマー粒子の外側に排斥される傾向が生じ、その結果得られるポリマー粒子が真球状とならず、凹凸のある塊状粒子となる問題を生ずる。

前記(b)親水性モノマーとしては、ビニルピリジン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、ステレンスルホン酸ナトリウム、酢酸ビニル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのビニル系モノマーを例示することが

でき、特に、5~99重量%、好ましくは5~90重量%の割合で使用されるメチルメタクリレート、ビニルピリジン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、および1~40重量%、好ましくは1~20重量%の割合で使用されるメタクリル酸などの不飽和カルボン酸が好ましい。

これらの親水性モノマーは、水に対する溶解度が0.5重量%以上、特に1重量%以上であることが好ましい。また親水性モノマーの使用量は、使用する異種ポリマーの種類、量あるいは油性物質の有無、種類等によつてその最適量は異なるが、通常モノマー全成分100重量部に対して1~99重量部、好ましくは5~99重量部、特に50~95重量部の範囲であることが好ましい。

ここで、親水性モノマーとして用いられる不飽和カルボン酸の割合は1~40重量%、好ましくは1~20重量%である。また、親水性モノマーがビニルピリジン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのときには、その使用量は40重量%以内であることが好ましい。

なお、親水性が大きい架橋性モノマー、例えばエチレングリコールジメタクリレート、グリシジルメタクリレート等は、架橋性モノマーとしてと同時に親水性モノマーとして使用することができる。

親水性モノマーの使用量が過小であると、異種ポリマーの相分離が不十分であつたり、あるいは異種ポリマーがポリマー粒子の表面に露出するなどして、内孔の形成が不確実となる問題を生ずる。

前記(c)必要に応じて用いられるモノマーとしては、ラジカル重合性を有するものであれば特に制限されず、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィンなどを例示することができ、特にスチレンが好ましい。

本発明においては、重合時におけるポリマー粒

子内部での内孔の形成をより促進させるために、予め水性分散体中に異種ポリマーを共存させる必要がある。この異種ポリマーは、少なくとも、上記重合性モノマー(a)~(c)が重合されて得られるポリマーとは異なる種類あるいは組成のポリマーであること、および重合性モノマーに溶解しやすいものであること、が必要とされる。

本発明においては、この異種ポリマーとして、ポリスチレンおよびスチレンのコポリマーから選ばれる少なくとも1種が用いられる。そして、スチレンのコポリマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルエステル、メタクリルエステルおよびブタジエンから選ばれる少なくとも1種とによるコポリマーが用いられる。

これらのうち、特にポリスチレンまたはスチレン成分を50重量%以上含むスチレンコポリマーが好ましい。

異種ポリマーの使用量は、全モノマー100重量部に対し1~100重量部、好ましくは2~50重量部、更に好ましくは5~20重量部である。異種ポリマーの使用量が1重量部より少ないと単一の内孔を形成する効果が小さく、一方異種ポリマーの使用量が100重量部より多いとかえつて単一の内孔の形成が抑制される傾向が生じるという問題を生ずる。

異種ポリマーを水性分散体中に存在させて重合を行なう方法としては、(1)異種ポリマーを固体微粒子の状態を用い、この微粒子を水性媒体中に分散させ、これに重合性モノマーおよび必要があれば油性物質を吸収させた後重合する方法、または(2)異種ポリマーを重合性モノマーおよび必要があれば油性物質に溶解して溶液状態とし、この油性溶液を水性分散媒体中に分散させた後重合する方法を採用することができる。

異種ポリマーを上記(1)の方法によつて粒子状態で用いる場合には、これが種(シード)ポリマー粒子として機能し、これに重合性モノマーおよび油性物質が吸収されることから、当該異種ポリマーは重合性モノマーおよび油性物質の吸収性が良好であることが好ましい。そのためには、異種ポリマーは分子量が小さいものであることが好ましく、例えば、その数平均分子量が20000以下、好ましくは10000以下、さらに好ましくは700~7000である。なお、ここにおける数平均分子量は、異種

ポリマーをその良溶媒に溶かし、得られた溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、浸透圧分子量測定装置、蒸気圧低下法分子量測定装置などの通常の方法で測定して得られるものである。

異種ポリマーの数平均分子量が20000より大きいと、種ポリマー粒子に吸収されないモノマーが多くなり、これが水性分散体中において種ポリマー粒子と別個に重合し、その結果内孔を有するポリマー粒子とならない微粒子が多量に生成するだけでなく、重合系が不安定となる問題を生ずる。

また、種ポリマー粒子として用いられる異種ポリマーの粒子径は、目的とする内孔を有するポリマー粒子の外径の0.3~0.8倍であることが好ましい。

このような種ポリマー粒子として用いられる異種ポリマーを製造する方法は特に制限されないが、例えば連鎖移動剤を比較的多量に使用しない乳化重合あるいは懸濁重合などの製造方法を用いることができる。

なお、異種ポリマーを種ポリマー粒子として用いる場合には、この種ポリマー粒子に予め水に対する溶解度が 10^{-3} 重量%以下の高親油性物質を吸収させておくことにより、種ポリマー粒子に対する重合性モノマーおよび油性物質の吸収能力を増大することができる。

このように種ポリマー粒子に高親油性物質を吸収させる手段を用いる場合には、異種ポリマーの数平均分子量は20000以下でなくともよい。

上記高親油性物質としては、1-クロルドデカン、オクタノイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドなどを例示することができる。

これらの高親油性の物質を種ポリマー粒子に吸収させるには、当該高親油性物質を微分散させた水性分散体を調製し、この分散体と種ポリマー粒子の水性分散体とを混合して前記高親油性物質と種ポリマー粒子とを接触させるとよい。

種ポリマー粒子を用いた場合に得られる内孔を有するポリマー粒子の粒子径は、種ポリマー粒子が重合性モノマーおよび油性物質を吸収して肥大化した粒子の粒子径とおおよそ一致する。このため、種ポリマー粒子の粒子径、重合性モノマーおよび油性物質に対する種ポリマー粒子の相対的使

用量などを調整することにより、生成する内孔を有するポリマー粒子の粒子径をコントロールすることができる。

具体的には、内孔を有するポリマー粒子の製造において、白色度および隠ぺい力の優れた0.1～0.6 μm の粒子径の中空ポリマー粒子を得るためには、種ポリマー粒子として0.06～0.40 μm の粒子径のものをを用いればよい。

また、種ポリマー粒子を用いることは、粒子径が1 μm 以下の小粒径の内孔を有するポリマー粒子を製造する場合に、小粒径のモノマー液滴を容易にそして安定に形成できる点で特に好ましい。

異種ポリマーを前記(2)の方法で使用する場合には、異種ポリマーの分子量は特に制限されず、数平均分子量が20000以上のものを好ましく使用することができる。

本発明においては、必要に応じて油性物質を用いることができ、かかる油性物質としては、水に対する溶解度が0.2重量%以下の親油性のものであれば特に制限されず、植物油、動物油、鉱物油、合成油のいずれも使用することができる。

本発明においては、油性物質を用いなくとも内孔を有するポリマー粒子を得ることができるが、油性物質を用いることにより、その使用量などを調節することにより内孔の径を確実にコントロールすることができる。

前記油性物質としては、ラード油、オリーブ油、ヤシ油、ヒマシ油、綿実油、灯油、ベンゼン、トルエン、キシレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、二硫化炭素、四塩化炭素などを例示することができる。

また、油性物質としては、さらにオイゲノール、ゲラニオール、シクラメンアルデヒド、シトロネラール、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどの高沸点油も用いることができる。これらの高沸点油を用いると、コア中に香料、可塑剤などが含まれたカプセル状ポリマー粒子が得られる。

油性物質の使用量は、通常、モノマー全成分の100重量部に対して0～1000重量部、好ましくは0～300重量部である。なお、架橋性モノマー材料として供給されるもののなかに通常含有される不活性溶剤類も、ここにおける油性物質として算入することができる。上記油性物質の使用量が過

大であると相対的にモノマー成分が不足してポリマーの外殻の膜厚が薄くなり、カプセルの強度が不十分となつて圧潰されやすいという問題を生ずる。

また、前記油性物質の概念には、既に述べた重合性モノマーを含むことができる。この場合には、重合工程において、生成するポリマー粒子の内部に重合性モノマーが残った状態で重合を停止させることにより、この残余のモノマーを油性物質として代用することができる。この場合、重合収率は97%以下、好ましくは95%以下に留める必要がある。このためには、少量の重合抑制剤を加えて重合する方法、重合途中で反応系の温度を下げる方法、あるいは重合途中で重合停止剤を加えて重合を停止させる方法などを採用することができる。

また、前記油性物質には、染料、洗剤、インク、香料、接着剤、医薬、農薬、肥料、油脂、食品、酵素、液晶、塗料、防錆剤、記録材料、触媒、化学反応体、磁性体、その他劣化、蒸発、取り扱い中の圧力等に対してカプセル化による物理的な保護を必要とする種々のものを、用途に応じて溶解または分散させておくことができる。

本発明における重合は、重合性モノマー、異種ポリマーおよび必要に応じて加えられる油性物質が共存する微小の分散油滴のなかで重合が行なわれる。重合プロセスにおいては、異種ポリマーの相分離による核が発生し、この核を中心にポリマーの架橋重合反応とともに重合収縮が生ずるために単一の内孔が形成され、さらにポリマーの外壁を通して水などが内孔に入り込み、あるいは油性物質が存在する場合には、該油性物質が内孔に集中して内孔が拡大するものと考えられる。

このように、本発明は、水性分散媒体中に分散された液滴のなかで重合が進行するという点からすれば、本質的には懸濁重合と考えられる。しかし、前述した(1)の方法における場合のように、微粒子状の種ポリマー粒子を用いることにより、得られるポリマー粒子の外径が0.1～0.6 μm 程度であり、また重合時に界面活性剤および水溶性重合開始剤を使用することもできる点からすると、見掛け上、乳化重合と同様な重合形態を採ることができる。

本発明の重合においては、分散安定剤として、

通常の重合において用いられる界面活性剤あるいは、有機もしくは無機の懸濁保護剤および分散剤が使用できる。

一般的に、 $1\mu\text{m}$ 前後より小さい粒子径の内孔を有するポリマー粒子を製造する場合には、界面活性剤を主体に使用し、 $1\mu\text{m}$ 前後より大きい粒子径の内孔を有するポリマー粒子を製造する場合には、懸濁保護剤を主体に使用するとよい。

前記界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩などのアニオン系乳化剤が挙げられ、更にポリオキシエチレノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート、ソルビタンモノステアレートなどの非イオン系界面活性剤を併用することも可能である。

前記有機系の懸濁保護剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどの親水性合成高分子物質、ゼラチン、水溶性澱粉などの天然親水性高分子物質、カルボキシメチルセルロースなどの親水性半合成高分子物質などを挙げることができる。また、前記無機系の懸濁保護剤としては、例えばマグネシウム、バリウム、カルシウムなどのリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、亜鉛華、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどを挙げることができる。

また、前記分散剤としては、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、スチレンアクリル酸共重合体塩、スチレン無水マレイン酸部分加水分解物などを挙げることができる。

本発明においては、重合開始剤は油溶性の重合開始剤あるいは水溶性の重合開始剤のいずれも使用することができる。

しかし、異種ポリマーを種ポリマー粒子の状態 で用い、かつ粒子径が $1\mu\text{m}$ 程度以下の小粒子径の内孔を有するポリマー粒子の重合を行なう場合には、水溶性重合開始剤を用いることが好ましく、このことにより、種ポリマー粒子に吸収されない大粒径のモノマー液滴における重合を防止することができる。

これ以外の場合には、目的としている内孔を有するポリマー粒子のほかには不要の新ポリマー粒子

が生成することを防止するために、油溶性重合開始剤を使用することが好ましい。

前記水溶性重合開始剤としては、過硫酸塩類、あるいは過酸化水素一塩化第一鉄、クメンヒドロペルオキシド・アスコルビン酸ナトリウムなどのレドックス系の開始剤が例示される。

前記油溶性重合開始剤としては、ペレゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、トープチルペルオキシ・2-エチルヘキサノエート、アゾビスイソブチロニトリルなどが例示される。

本発明においては、架橋性モノマーの使用量が比較的多いため、重合速度が大きい場合が多い。このため、大きな重合容器において重合を行なう場合、重合成分のすべてを重合容器内に入れて重合を行なう、いわゆる一括重合法を用いると重合系の温度コントロールが困難となつて重合反応が暴走する危険がある。したがつて、本発明においては、通常、このような危険を避けるために、モノマー成分をそのままの状態であるいはエマルジョンなどの状態で重合中に連続的にもしくは分割的に重合容器に供給する、いわゆるインクリメント重合法を採用することもできる。

また、重合性モノマー、油性物質および異種ポリマーは、これらが同一の分散粒子の中に共存した分散体の状態で重合系に供給されることが好ましい。

本発明の方法によれば、架橋されたコポリマーにより、外径が $0.05\sim 10\mu\text{m}$ であつて内径が外径の $0.2\sim 0.95$ 倍の中空体である単一の内孔を有するポリマー粒子が得られる。

本発明において油性物質を用いた場合、その油性物質が、ベンゼン、トルエン、キシレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルメタクリレートなどの比較的揮発性の高い溶剤あるいはモノマーの場合は、得られた内孔を有するポリマー粒子の分散体に対して、減圧処理、蒸留処理、スチームストリップ処理、気体バブリング処理あるいはこれらの処理を併用した処理を行なうことにより、前記油性物質を容易に水と置換することができ、その結果内部に水を含む含水中空ポリマー粒子が得られる。

また、本発明においては、油性物質を含むカプセル状ポリマー粒子あるいは上述のように油性物質を水と置換して得られる含水中空ポリマー粒子

を水性分散媒体より分離して乾燥処理することにより、内部に空間を有する中空ポリマー粒子が得られる。

上記中空ポリマー粒子は、光沢、隠ぺい力等に優れたプラスチックピグメントとして有用である。また、本発明によつて得られ、内部に油性物質を含むカプセル状ポリマー粒子、あるいは中空ポリマー粒子の内孔に香料、薬品、農薬、インク成分等の有用成分を浸漬処理、減圧または加圧浸漬処理等の手段により封入して得られるカプセル粒子は、内部に含まれた有用成分に応じて各種用途に利用することができる。

【実施例】

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

分子量調節剤としてモードデシルメルカプタンを多量に使用した乳化重合によつて粒子径が $0.25\mu\text{m}$ 、数平均分子量6800のスチレン/ブタジエンポリマー粒子（ブタジエン含量45%）を含むラテックスを得た。

このラテックスを種ポリマー粒子として用い、このラテックス4部（固形分として2部）、ラウリル硫酸ナトリウムの1%水溶液30部、ポリビニルアルコールの5%水溶液20部および水100部を均一に混合した。

これに、以下の物質、

メチルメタクリレート	80部
ジビニルベンゼン	20部
トルエン	30部
ベンゾイルペルオキシド	2部

0.1%のラウリル硫酸ナトリウム水溶液 400部の混合物を超音波分散機で微分散した分散液を加え、3時間ゆつくり攪拌したところ、上記分散液のモノマー成分および油性物質などの物質がスチレン/ブタジエン共重合体からなる種ポリマー粒子に均一に吸収された。

これを75℃で6時間重合したところ、重合収率98%でポリマー粒子が得られた。

このポリマー粒子の分散液をガラス板に塗布し、常温で10分間放置したところ、水およびトルエンが蒸発されてポリマー粒子が得られた。このポリマー粒子を光学顕微鏡で観察したところ、白色度の高い中空ポリマー粒子であることが確認さ

れた。

また、この中空ポリマー粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、この粒子は外径が $0.95\mu\text{m}$ 、内部の孔径（内径）が $0.5\mu\text{m}$ のへこみのない球形の中空粒子であることが分つた。

この中空粒子を乾燥した後、芳香剤テルピノールの液体にこの粒子を入れ、減圧操作および加圧操作を繰り返したところ、中空粒子の内部にテルピノールを充填することができた。これを常温で放置したところ、1か月経た後にも芳香を発していることが確認された。

実施例 2

市販のポリスチレン樹脂（新日鉄化学製、数平均分子量15万）10部を、トルエン20部、メチルメタクリレート90部、ジビニルベンゼン（純品換算）10部およびベンゾイルペルオキシド3部の混合物に溶解した。この溶液を、ポリビニルアルコール10部を水800部に溶解した水溶液に入れ、攪拌しながら80℃で4時間重合を行なつたところ、重合収率98%で粒子径3~8 μm のポリマー粒子の分散液が得られた。これを光学顕微鏡で観察したところ、ポリマー粒子は二重の輪郭を有するカプセル粒子であることが分かつた。

次にこのポリマー粒子の分散液にスチームを吹き込んでスチームストリップ処理を行なつたところ、ポリマー粒子内部のトルエンが除去され、内部に水を含む含水中空ポリマー粒子が得られた。

また、上記含水中空ポリマー粒子およびスチームストリップ処理を行なう前のトルエンを内部に含むカプセル粒子をスライドガラス上に乗せカバーガラスを乗せずに顕微鏡で観察したところ、1~2分でともに粒子内部の水あるいはトルエンが蒸発し、中空の粒子になる様子が見られた。いずれの粒子もへこみのない完全な球形の中空粒子であり、その外径と内孔径の比（以下、「外径/内径比」と表す）は、ほぼ10/6であつた。

比較例 1

ポリスチレン樹脂を用いないほかは、実施例2と同様にして重合を行ない、ポリマー粒子を得た。この重合における重合収率は99%であつた。得られたポリマー粒子は、粒子径3~10 μm あり、光学顕微鏡および包埋粒子切断法を用いた電子顕微鏡による観察の結果、内部が均質な中実粒子であることが確認された。また、このポリマー粒子

は、BET法による比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ であることから、多孔質粒子であると判断される。

実施例 3～13、比較例 2～4

ポリスチレン樹脂の量、重合性モノマーの組成および油性物質の各種類と量を第1表に記載したように変えたほかは実施例2と同様にしてポリマー粒子を製造した。これらを実施例3～13、比較例2～4とする。なお、実施例3および実施例11*

*においては、油性物質を用いていない。

これらの例において得られたポリマー粒子について、実施例2と同様にして重合後の分散液におけるポリマー粒子の形状、および乾燥後のポリマー粒子の形状およびその外径/内径比を求めた。その結果を第1表に示す。

なお、得られたポリマー粒子の外径はすべて $2\sim 10\mu\text{m}$ の範囲に分布していた。

第 1 表

	ポリスチレン樹脂 (部)	モノマー組成 (部)	油性物質		重合後粒子形状	乾燥後粒子	
			種類	量 (部)		粒子形状	外径/内径比 ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)
実施例3	10	MMA/DVB=90/10	—	0	含水中空粒子	中空粒子	2.1
実施例4	10	HEM/ST/EGD=30/50/20	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	1.7
実施例5	10	MMA/DVB=55/45	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	1.7
実施例6	10	MMA/ST/DVB=60/39/1	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	1.8
実施例7	2	MMA/ST/DVB=60/30/10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	1.8
実施例8	70	MMA/ST/DVB=60/30/10	トルエン	100	含油カプセル粒子	中空粒子	1.3
実施例9	10	MMA/DVB=90/10	トルエン	300	含油カプセル粒子	中空粒子	1.1
実施例10	10	MMA/ST/DVB=10/80/10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	1.7
実施例11	10	MA/ST/DVB=3/87/10	—	0	含水中空粒子	中空粒子	2.0
実施例12	10	MA/ST/DVB=3/87/10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	1.7
実施例13	10	MMA/DVB=90/10	オイゲノール	30	含油カプセル粒子	含油カプセル粒子	1.6
比較例2	10	MMA/ST/DVB=60/40/0	トルエン	20	通常粒子	通常粒子	—
比較例3	10	MMA/DVB=40/60	トルエン	20	ダルマ型粒子	ダルマ型粒子	—
比較例4	10	MMA/ST/DVB=0/90/10	トルエン	20	多孔質粒子	多孔質粒子	—

MMA：メチルメタクリレート

HEM：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

EGD：エチレングリコールジメタクリレート

DVB：ジビニルベンゼン

ST：スチレン

MA：メタクリル酸

実施例 14

スチレン98部、メタクリル酸2部およびモード

デシルメルカプタン10部を、水200部にラウリル硫酸ナトリウム0.5部および過硫酸カリウム1.0部を溶かした水溶液に入れ、攪拌しながら70℃で8時間重合してポリマー粒子を得た。このポリマー粒子は、平均粒子径0.22 μm 、トルエン不溶分3%、GPCによる数平均分子量4100、重量平均分子量と数平均分子量との比 $M_w/M_n=2.4$ であった。

次に、このポリマー粒子を種ポリマー粒子として用い、このポリマー粒子を固形分で10部、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル0.1部、ラウリル硫酸ナトリウム0.3部および過硫酸カリウム0.5部を水900部に分散した。これにメチルメタクリレート80部、ジビニルベンゼン（純品換算）10部、スチレン10部およびトルエン20部の混合物を加えて30℃で1時間攪拌したところ、上記物質の約半量が種ポリマー粒子に吸収された。残余は未吸収であったが、重合の進行に従って重合粒子に入った。

これをそのまま70℃で5時間重合したところ、重合収率98%でトルエンを粒子内部に含むカプセル粒子の分散液が得られた。この分散液に対してスチームストリップ処理を行なった後、ポリマー粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、このポリマー粒子は中央部が透けており、完全な球形のカプセル粒子であることが分った。このカプセル状ポリマー粒子は外径が0.51 μm 、内径が0.3 μm であった。

その電子顕微鏡写真を第1図に示す。

実施例 15~18

種ポリマー粒子として、モノマー組成、粒子径、数平均分子量、重量平均分子量と数平均分子量との比 M_w/M_n およびトルエン不溶分が第2

表に示されるものを用いたほかは、実施例14と同様にして重合を行ない、ポリマー粒子を得た。

これらを実施例15~18とする。

実施例18においては、種ポリマー粒子を構成するポリマーの数平均分子量が23000と大きいため、モノマー成分ならびに油性物質に対する吸収能力が小さく、目的のカプセル粒子のほかに吸収されなかつたモノマーの重合によって生成した、粒子径が0.05 μm 程度の微粒子が多量に混在しており、また重合系も不安定であつた。

実施例19、20、比較例5、6

種ポリマー粒子として、モノマー組成、粒子径、数平均分子量、重量平均分子量と数平均分子量との比 M_w/M_n 、トルエン不溶分および使用量が第2表に示されるものを用いたほかは、実施例14と同様にして重合を行ない、ポリマー粒子を得た。

これらを実施例19、20および比較例5、6とする。

実施例20においては、ポリマー粒子は、ややいびつな形状を有する中空粒子であつた。

比較例5においては、種ポリマー粒子の使用量を0.5部と少なくしたため、種ポリマー粒子に吸収しきれないモノマーが多く、これらが重合したことにより多量の微粒子が発生して系がゲル化した。

比較例6においては、種ポリマー粒子の使用量を150部と多量にしたため、種ポリマー粒子が重合性モノマーに対して相対的に多すぎることにより、重合中の粒子内部における内孔の形成が良好に生じないため中空粒子とならず、多孔質粒子となつた。

第 2 表

	種粒子					種粒子の使用量 (部)	中空粒子 外径/内径比 ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)
	モノマー組成 (部)	粒子径 (μm)	数平均 分子量	M_w/M_n	トルエン 不溶部 (%)		
実施例15	ST/MA=98/2	0.22	4100	2.4	3	10	0.51/0.3
実施例16	同上	0.20	9200	2.6	5	10	0.47/0.3
実施例17	同上	0.24	15000	3.1	17	10	0.52/0.3
実施例18	同上	0.19	23000	3.2	30	10	0.35/0.3
実施例19	ポリスチレン	0.12	2600	2.2	0	2	0.40/0.2

	種粒子					種粒子の使用量 (部)	中空粒子 外径/内径比 ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)
	モノマー組成 (部)	粒子径 (μm)	数平均 分子量	M_w/M_n	トルエン 不溶部 (%)		
比較例5	同上	0.12	2600	2.2	0	0.5	ゲル化
実施例20	ST/MMA/BD=60/30/10	0.35	7200	3.2	22	50	0.52/0.3
比較例6	同上	0.35	7200	3.2	22	150	0.45 μm (多孔質粒子)

ST: スチレン

MA: メタクリル酸

BD: ブタジエン

MMA: メチルメタクリレート

実施例21~33、比較例7~9

種ポリマー粒子として実施例14で用いたものを15 10部用い、モノマーおよび油性物質として第3表に示すものを用いたほかは、実施例14と同様にし
て重合を行ない、ポリマー粒子を得た。

これらを実施例21~33、比較例7~9とする。
なお、実施例26および28においては、油性物質を20 使用していない。

実施例14、21、22および比較例7、8は架橋性
モノマーの使用量を変化させた場合の例を示す。

実施例23~27、比較例9は親水性モノマー(酸
性モノマー)の使用量および種類を変えた場合の

例を示す。

実施例29~31、は油性物質としてのトルエンの
使用量を変化させた場合の例を示す。

実施例31においては、中空ポリマー粒子の殻が
薄く、壊れやすい状態であつた。

実施例32は、油性物質として香料となるゲラニ
オールを用いた例を示す。これにより香料入りの
カプセル粒子が得られた。

実施例33は、油性物質としてジブチルフタレー
ト用いた例を示す。これによりジブチルフタレー
ト入りのカプセル粒子が得られた。

第 3 表

	モノマー組成 (部)	油性物質		重合後粒 子形状	乾燥後	
		種類	量 (部)		粒子形状	外径/内径 ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)
実施例14	MMA/ST/DVB=80/10/10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.51/0.3
実施例21	MMA/ST/DVB=80/19/1	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.50/0.3
実施例22	MMA/ST/DVB=25/35/50	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.50/0.3
比較例7	MMA/ST/DVB=40/0/60	トルエン	20	ダルマ型粒子	ダルマ型粒子	0.52/—
比較例8	MMA/ST/DVB=80/20/0	トルエン	20	通常粒子	通常粒子	0.50/—
実施例23	MMA/ST/DVB=20/70/10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子(ややいびつ)	0.52/0.3
比較例9	MMA/ST/DVB=0/90/10	トルエン	20	多孔質粒子	多孔質粒子	0.53/—
実施例24	MA/ST/DVB=5/85/10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.49/0.3

	モノマー組成 (部)	油性物質		重合後粒 子形状	乾燥後	
		種類	量 (部)		粒子形状	外径/内径 (μm / μm)
実施例25	MA/ST/DVB=10/85/5	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.49/0.3
実施例26	MA/ST/DVB=30/60/10	—	0	含水カプセル粒子	中空粒子	0.52/0.2
実施例27	HEM/ST/DVB=40/40/20	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.51/0.3
実施例28	MMA/ST/DVB=60/20/20	—	0	含水中空粒子	中空粒子	0.50/0.2
実施例29	MMA/ST/DVB=60/20/20	トルエン	100	含油カプセル粒子	中空粒子	0.59/0.5
実施例30	同上	トルエン	300	含油カプセル粒子	中空粒子	0.68/0.6
実施例31	同上	トルエン	600	含油カプセル粒子	中空粒子	0.85/0.8
実施例32	MMA/ST/DVB=80/10/10	グラニオニル	20	含油カプセル粒子	含油カプセル粒子	0.50/0.3
実施例33	同上	ジブチルフタレート	20	含油カプセル粒子	含油カプセル粒子	0.50/0.3

MMA: メチルメタクリレート

ST: スチレン

DVB: ジビニルベンゼン

MA: メタクリル酸

HEM: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

実施例 34~41

種ポリマー粒子として実施例14で用いたものを
10部用い、モノマーおよび油性物質として第4表

に示すものを用いたほかは、実施例14と同様にし

て重合を行ない、ポリマー粒子を得た。

これらを実施例34~41とする。

第 4 表

	モノマー組成 (部)	油性物質		重合後粒 子形状	乾燥後粒子	
		種類	量 (部)		粒子形状	外径/内径 (μm / μm)
実施例34	MMA/ST/DVB=80/10/10	ベンゼン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.50/0.3
実施例35	同上	p-キシレン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.48/0.3
実施例36	同上	シクロヘキサン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.53/0.3
実施例37	AA/ST/TMP=5/85/10	n-ヘキサン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.51/0.3
実施例38	MMA/ST/EGD=80/10/10	p-キシレン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.47/0.3
実施例39	VP/ST/DVB=40/50/10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.52/0.3

	モノマー組成 (部)	油性物質		重合後粒 子形状	乾燥後粒子	
		種類	量 (部)		粒子形状	外径／内径 (μm ／ μm)
実施例40	DAE／ST／DVB＝80／10／10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.53／0.3
実施例41	GM／ST／DVB＝80／10／10	トルエン	20	含油カプセル粒子	中空粒子	0.50／0.3

MMA：メチルメタクリレート

ST：スチレン

DVB：ジビニルベンゼン

AA：アクリル酸

TMP：トリメチルプロパントリメタクリレート

EGD：エチレングリコールジメタクリレート

VP：ビニルピリジン

DAE：ジメチルアミノエチルメタクリレート

GM：グリシジルメタクリレート

実施例 42, 43

油性物質としてのトルエンを用いず、かつ重合時間をそれぞれ1時間および2時間としたほかは実施例14と同様に重合を行ない、重合収率がそれぞれ60%および90%と異なる2種のポリマー粒子の分散液を得た。

これらを実施例42, 43とする。

これらのポリマー粒子を乾燥し、透過型電子顕微鏡で観察したところ、実施例42においては、当該ポリマー粒子の外径が $0.46\mu\text{m}$ 、内径が $0.2\mu\text{m}$ 、実施例43においては、外径が $0.48\mu\text{m}$ 、内径が $0.2\mu\text{m}$ のそれぞれ完全に球形の中空粒子であった。

実施例 44

懸濁重合で作製したポリスチレン粒子の水性分散体（粒子径 $2\sim 6\mu\text{m}$ 、数平均分子量6200）を固形分として20部、ポリビニルアルコール3部およびラウリル硫酸ナトリウム0.5部を水500部に添加した分散液に、メチルメタクリレート45部、ジビニルベンゼン5部、スチレン50部、ベンゾイルペルオキシド3部およびシクロヘキサン30部の混合物を加え、これを3時間攪拌してポリスチレン粒子にモノマー成分および油性物質をほぼ吸収させた。ついで系を 80°C に昇温して6時間重合を行なったところ、重合収率98%でカプセル状ポリマー粒子が得られた。

このカプセル状ポリマー粒子をろ過した後、減

圧乾燥し、粒子径 $3\sim 10\mu\text{m}$ の中空ポリマー粒子を得た。この中空ポリマー粒子は、外径／内径比がほぼ10／6であった。

実施例 45

スチレンブタジエンゴム「SBR#1500」（日本合成ゴム社製、スチレン含有割合、23.5重量%）5部をメチルメタクリレート60部、スチレン35部、ジビニルベンゼン5部およびベンゾイルペルオキシド2部の混合物に溶解した。

これを、ポリビニルアルコール10部を溶かした水1000部に入れて攪拌した後、 60°C で3時間重合し、重合収率83%になったところで系を 20°C に急冷した。その結果、重合収率86%で、中央にメチルメタクリレートモノマーおよび水を含む粒子径 $5\sim 10\mu\text{m}$ のカプセル粒子の分散液が得られた。

これをスチームストリップ処理し、乾燥することにより外径／内径比が10／6の中空粒子を得た。

実施例 46

種ポリマー粒子として、モノマー組成がスチレン／メチルメタクリレート／アクリル酸＝20／78／2、数平均分子量が3800、粒子径が $0.16\mu\text{m}$ のエマルジョンを用い、このエマルジョン5部（固形分）を、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.7部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部および過硫酸カリウム0.5部を溶

解した水溶液200部に分散した。

これに、モノマーとしてテトラメチロールメタントリアクリレート「NKエステル TMM-50T」(新中村化学工業社製、有効成分は50%で残余はトルエン) 20部、ビニルピリジン30部およびスチレン60部を加え、油性物質はNKエステル中の希釈剤であるトルエン以外は特に加えないで40℃で30分間攪拌して種ポリマー粒子に吸収させた。その後、70℃に昇温して6時間重合したところ、重合収率98%で重合粒子のエマルジョンを得た。

このエマルジョンに塩化カルシウムの1%水溶液20部を加えて粒子を凝集させ、ろ布で濾過し、得られた固形分を90~140℃の赤外線加熱炉で乾燥して水分およびトルエンを除去することにより、外径0.42 μ m、内径0.15 μ mの中空ポリマー粒子を得た。

実施例 47

実施例14において用いた種ポリマー粒子の分散体25部(固形分10部)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、ポリエチレングリコールモノステアレート2部および水100部の混合物に、以下の物質、

メチルメタクリレート	70部
スチレン	10部
ジビニルベンゼン	20部
トルエン	20部
トープチルペルオキシ 2エチルヘキサノエート	2部

の混合物を添加して攪拌し、種ポリマー粒子に上記物質を吸収させた。

この混合液10 ℓ および水10 ℓ を、容量120 ℓ の攪拌機および冷却機付の重合容器に入れ、系の温度を75℃に昇温して重合を開始し、1時間後から10 ℓ /時間の速度で上記混合液を9時間にわたって添加しながら重合を行ない、12時間後に重合を完結させ、ポリマー粒子の分散液を得た。重合中においては、反応容器内部の温度は75℃に安定に保持することができた。この重合における反応収率は99%であった。

その後、上記分散液にスチームストリップ処理

を行なった。得られたポリマー粒子はカプセル状をなし、その外径は0.51 μ m、内径は0.2 μ mであった。

〔発明の効果〕

5 本発明の方法によれば、内孔を有するポリマー粒子を簡易なプロセスによつて容易に製造することができる。

また、本発明においては、重合時に分散体に存在させる異種ポリマーとして小粒径のポリマー粒子を用いることにより、従来、製造が困難であつた、単一の内孔を有する小粒径のポリマー粒子を容易に製造することができる。

15 本発明による内孔を有するポリマー粒子は、内孔内の油性物質を除去して内孔が中空状態の中空ポリマー粒子あるいは内孔に水を含んだ状態の含水中空ポリマー粒子として使用することもでき、また、内孔に油性物質あるいはその他の物質を含んだ状態のカプセル状ポリマー粒子としても使用することができる。

20 そして、上記中空ポリマー粒子は、特異な光学性能を持ち、隠ぺい力、白色度および光沢などの点で優れており、軽量、高吸収性、高吸油性の充填剤として種々の用途、例えば塗料、紙塗工用組成物の配合剤、インクジェット紙の吸水性充填剤、製紙工程の内添充填剤、修正インキあるいは修正リボン用の高隠ぺい性顔料等として用いることができる。

また、上記カプセル状ポリマー粒子は、カプセル化が良好であり、しかも機械的強度、耐熱性に優れるなどの特徴を有している。そして、このカプセル状ポリマー粒子は、コアとして内部に溶剤、可塑剤、香料、インク、農薬、医薬、香料等の各種油溶性の物質を含有することができるだけでなく、さらにこれらの物質を徐々に放散させる徐放性機能を有し、マイクロカプセル材料として多くの分野に利用することができる。

図面の簡単な説明

30 第1図は、本発明の実施例にかかるカプセル状ポリマー粒子の粒子構造を表す電子顕微鏡写真である。

第 1 図

